

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143664

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

(51)Int.Cl. C08G 73/00
C08J 5/18
C08L 79/08

(21)Application number : 06-305733

(71)Applicant : NITTO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.1994

(72)Inventor : SAITO TAKASHI
SHIMIZU SHIGERU
TAKAYANAGI YASUYUKI

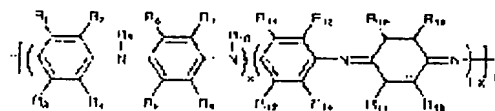
(54) ANILINE-BASED ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYMERIC FILM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

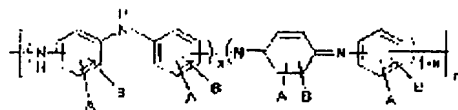
PURPOSE: To obtain the subject polymeric film, containing a polymer comprising acid group-substituted anilines as a recurring unit in a specific aniline-based polymeric film in a dedoped state undergoing the deacidifying or reducing treatment, good in electric conductivity and heat and weather resistances and useful for electrode materials, etc.

CONSTITUTION: This electrically conductive polymeric film is obtained by forming an aniline-based polymeric film (m) in a dedoped state, undergoing the deacidifying or reducing treatment and represented by formula I [R₁ to R₁₈ are each H, a 1-4C alkyl, a 1-4C alkoxy, hydroxyl group, nitro, amino or a halogen; (x) is an optional number of ≤1; (n) is the polymerization degree and is 2-5000] and then adding soluble aniline-based electrically conductive polymers which are in the form of a solid at normal temperatures, having ≥70% acid group-substituted aniline comprising the acidic group represented by formula II [A is sulfone, carboxyl, its

alkali metallic salt or a (substituted)ammonium salt; B is H, an alkyl, an alkoxy, etc.), etc., or its salts as a recurring unit and ≥1900 weight-average molecular weight as a dopant together with a solvent to the film, carrying out the doping treatment, then allowing the film to stand or heat-treating the film.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-143664

(43)公開日 平成8年(1996)6月4日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/00	NTB			
C 0 8 J 5/18	CEZ			
C 0 8 L 79/08	LRC			

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全 16 頁)

(21)出願番号	特願平6-305733	(71)出願人	000003953 日東化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号
(22)出願日	平成6年(1994)11月16日	(72)発明者	齊藤 隆司 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日東化学工業株式会社内
		(72)発明者	清水 茂 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日東化学工業株式会社内
		(72)発明者	高柳 恭之 神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 日東化学工業株式会社内

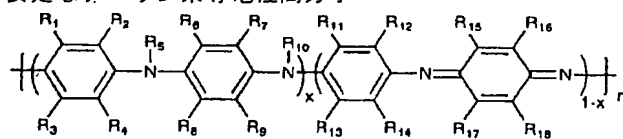
(54)【発明の名称】 アニリン系導電性高分子膜およびその製造方法

(57)【要約】

膜およびその製造方法の提供。

【目的】 高い導電性ととともに、耐熱性、耐候性に優れた化学的および物理的に安定なアニリン系導電性高分子

【構成】一般式(1)



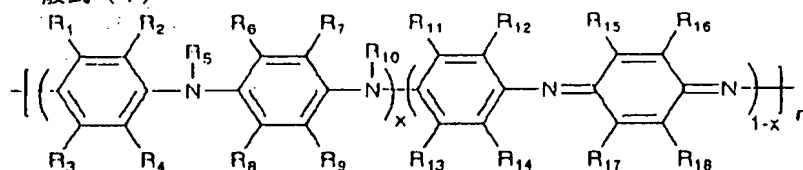
..... (1)

(式中、R₁ ~ R₁₈は、水素、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基およびハロゲン基よりなる群から選ばれた一つの基である。xは0~1の任意の数を示し、nは重合度を示し、2~5000の数である)で表される脱酸処理または還元処理した脱ドーブ状態のアニリン系高分子膜に、スルホン基およ

び/またはカルボキシル基などを有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および/または置換アンモニウム塩を繰り返し単位として70%以上有するポリマーであって、その重量平均分子量が1900以上の常温固体状である可溶性アニリン系導電性ポリマー類がドーパントとして付加していることを特徴とするアニリン系導電性高分子膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)



..... (1)

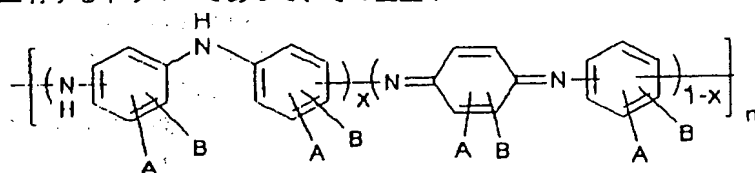
(式中、R₁ ~ R₁₈は、水素、炭素数 1 ~ 4 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 の直鎖または分岐のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基およびハロゲン基よりなる群から選ばれた一つの基である。x は 0 ~ 1 の任意の数を示し、n は重合度を示し、2 ~ 500 の数である) で表される脱酸処理または還元処理した脱ドーブ状態のアニリン系高分子膜 (m) に、スルホン基および/またはカルボキシル基などの酸性基を有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および/または置換アンモニウム塩を繰り返し単位として 70% 以上有するポリマーであって、その重量平

均分子量が 1900 以上の常温固体状である可溶性アニリン系導電性ポリマー類 (a) が、ドーパントとして付加していることを特徴とするアニリン系導電性高分子膜。

【請求項 2】 前記アニリン系高分子膜 (m) が、高分子化合物を含有している複合膜である請求項 1 記載のアニリン系導電性高分子膜。

【請求項 3】 前記可溶性アニリン系導電性ポリマー類 (a) が、一般式 (2)

【化 2】



..... (2)

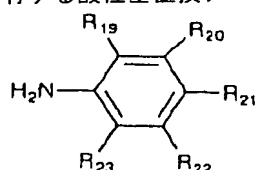
(式中、A はスルホン基、カルボキシル基、またはそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩から選ばれた一つの基であり、B は水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘキソオキシ基、オクトキシ基、ナノキシ基、デカノキシ基、ウンデカノキシ基、ドデカノキシ基などのアルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、およびフルオロ基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン基から選ばれた一つの基を示す。x は 0 ~ 1 の任意の数を示し、n は重合度を示し、3 ~ 500 の数である) で表されるスルホン基および/またはカルボキシル基などの酸性基を有する酸性基置換アニリ

ン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および/または置換アンモニウム塩を繰り返し単位として 70% 以上有するポリマーであって、その重量平均分子量が 1900 以上の常温固体状である請求項 1 または 2 記載のアニリン系導電性高分子膜。

【請求項 4】 前記可溶性アニリン系導電性ポリマー類 (a) が、スルホン基および/またはカルボキシル基などの酸性基を有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも一種の化合物 (イ) を、塩基性化合物 (ロ) を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた可溶性導電性ポリマー類である請求項 1、2 または 3 記載のアニリン系導電性高分子膜。

【請求項 5】 前記化合物 (イ) が、一般式 (3)

【化 3】



..... (3)

(式中、R₁₉ ~ R₂₃は水素、炭素数 1 ~ 4 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐の

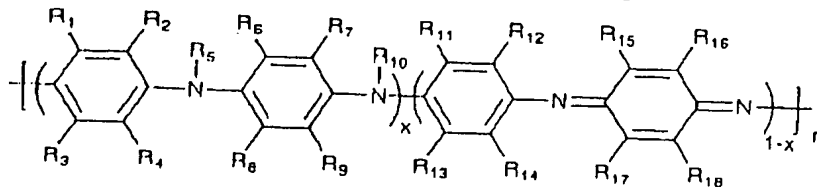
アルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲンよりなる群から選ばれ、その少なくとも一つは酸性基を示

す。また、ここで酸性基とはスルホン基またはカルボキシル基を示す)で表される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも一種の化合物である請求項4記載のアニ

リン系導電性高分子膜。

【請求項6】 基板の少なくとも一つの面上に、一般式(1)

【化4】



・ ・ ・ ・ (1)

(式中、R₁ ~ R₁₈は、水素、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基およびハロゲン基よりなる群から選ばれた一つの基である。xは0~1の任意の数を示し、nは重合度を示し、2~5000の数である)で表される脱酸処理または還元処理した脱ドーブ状態のアニリン系高分子膜(m)を形成後、スルホン基および/またはカルボキシル基などの酸性基を有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および/または置換アンモニウム塩を繰り返し単位として70%以上有するポリマーであって、その重量平均分子量が1900以上の常温固体状である可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)、および溶媒

(b)からなる組成物によりドーピング処理した後、常温で放置あるいは加熱処理することを特徴とするアニリン系導電性高分子膜の製造方法。

【請求項7】 前記組成物が、アミン類および四級アンモニウム塩類から選ばれた少なくとも一種の含窒素化合物(c)および/または界面活性剤(d)を含有するものである請求項6記載のアニリン系導電性高分子膜の製造方法。

【請求項8】 前記アニリン系高分子膜(m)が、高分子化合物を含有している複合膜である請求項6または7記載のアニリン系導電性高分子膜の製造方法。

【請求項9】 加熱処理が40~250℃の温度範囲で行い、溶媒(b)および含窒素化合物(c)を除去するものである請求項6、7または8記載のアニリン系導電性高分子膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化学的安定性に優れたアニリン系導電性高分子膜とその製造方法に関するものである。本発明のアニリン系導電性高分子膜は各種帯電防止、各種センサー、電池電極材料、コンデンサー電極材料等の用途に適応可能である。

【0002】

【従来の技術と問題点】 アニリン系重合体は、工業原料のアニリンを使用し電気的または化学的酸化重合によっ

て容易に得られ、塩酸や硫酸等のプロトン酸により容易にドーブされ比較的高導電性を示すことから導電性高分子として注目されている。また、アニリンを酸化剤としてペルオキソ二硫酸アンモニウムを用いてプロトン酸性条件下で重合すると高分子量のものが得られ、それをアンモニア水などで処理することによりN、N-ジメチルホルムアミドやN-メチル-2-ピロリドンなど極性溶媒に可溶性重合体を得られることが報告(Synth. Met., 18, 285 (1987)、Synth. Met., 18, 317 (1987)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 22, 1736 (1989))されており、そのフィルム化(薄膜化)などによる用途開発がなされている。アニリン系導電性重合体を用いて導電性高分子膜を得ようとする場合には、アニリン系導電性重合体を脱ドーブ状態に変換し、N、N-ジメチルホルムアミドやN-メチル-2-ピロリドンなど極性有機溶媒に溶解し、その溶液をスピニング法やキャスト法によってフィルム化した後に、ドーピングする方法が一般的に用いられている。

【0003】 従来、アニリン系導電性高分子膜においてはドーパントとして、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸などの無機塩、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機酸などが付加したものが知られている。これらの低分子のドーパントを有するアニリン系導電性高分子膜は、そのドーパントが多量に高分子膜中にドーピングされるが、アニリン系導電性高分子膜中を容易に移動したり、また加熱処理等によって飛散し脱離しやすいという問題があり、物理的及び化学的に安定なものとは言い難い。

【0004】 そこで、近年、炭素数5以上のアルカンスルホン酸をドーパントとして有する重合体(特開平01-163263号公報)、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリメタクリルスルホン酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)などのポリマー酸をドーパントとして有する導電性有機重合体薄膜複合体及びその製造方法(特開平02-169525号公報)、ドーパントとして、スルホン化ポリエチレン、

スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリ(2,5-ジメチルフェニレンオキシド)、スルホン化ポリビニルアルコールなどの高分子アニオンを用いる導電性高分子組成物やその製造方法(特開昭59-98165号公報)が提案されている。しかしながら、これらの化合物は脱ドーブ状態のアニリン系重合体に対するドーピングが低く、しかも不均一である。そのため、アニリン系導電性高分子膜は導電性が低いという問題がある。また、耐熱性および耐候性においても十分とは言えない。

【0005】また、ドーピング方法に用いられる前述の無機塩、有機酸またはポリマー酸を含む溶液は、強酸性を示すため腐食性が強く、工業的に適するとは言い難い。

【0006】このほか、脱ドーブ状態のポリアニリンおよびその誘導体と重合性スルホン酸とを複合後にスルホン酸を重合する導電性高分子複合物の製造方法(特開平06-32845号公報)も提案されているが、成膜後スルホン酸の重合工程が必要であり操作が煩雑であること、ドーパントである重合したスルホン酸は膜中で強酸

性を示すことなどの問題が残されている。

【0007】

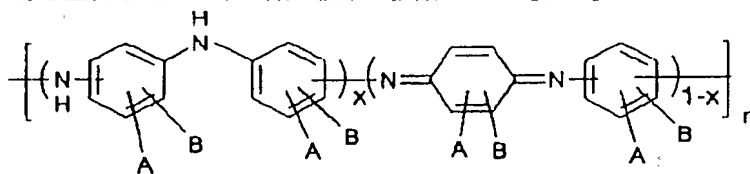
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い導電性を発現すると共に、耐熱性、耐候性に優れた化学的および物理的に安定なアニリン系導電性高分子膜およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、スルホン基および／またはカルボキシル基などを有する酸性基置換アニリン類を繰り返し単位として70%以上有する可溶性アニリン系導電性ポリマー類がドーピング剤として優れた性能を発揮し、アニリン系高分子膜を高導電化することができ、しかも得られたドーブ状態のアニリン系導電性高分子膜は耐熱性、耐候性などの化学的および物理的安定性が非常に優れていることを見出した。本発明はこのような知見に基づいて達成されたものである。

【0009】すなわち、本発明の第一は、一般式(1)

【化5】



... (2)

(式中、R₁ ~ R₁₈は、水素、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基およびハロゲン基よりなる群から選ばれた一つの基である。xは0~1の任意の数を表し、nは重合度を示し、2~500の数である)で表される脱酸処理または還元処理した脱ドーブ状態のアニリン系高分子膜(m)に、スルホン基および／またはカルボキシル基などを有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および／または置換アンモニウム塩を繰り返し単位として70%以上有するポリマーであって、その重量平均分子量が1900以上の常温固体状である可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)がドーパントとして付加していることを特徴とするアニリン系導電性高分子膜に関する。

【0010】本発明の前記アニリン系導電性高分子膜を構成する前記アニリン系高分子膜(m)としては、上記の一般式(1)の構造式で示される脱ドーブ状態のアニリン系重合体を薄膜化したものが好ましい。アニリン系重合体の例としては、ポリアニリン、ポリ(メチルアニリン)、ポリ(エチルアニリン)、ポリ(n-プロピルアニリン)ポリ(iso-プロピルアニリン)、ポリ(n-ブチルアニリン)、ポリ(iso-ブチルアニリン)、ポリ(sec-ブチルアニリン)、ポリ(t-ブチルアニリン)などのポリ(アルキル基置換アニリン)、ポリ(N-メチルアニリン)、ポリ(N-エチル

アニリン)、ポリ(N-n-プロピルアニリン)ポリ(N-iso-プロピルアニリン)、ポリ(N-n-ブチルアニリン)、ポリ(N-iso-ブチルアニリン)、ポリ(N-sec-ブチルアニリン)、ポリ(N-t-ブチルアニリン)などのポリ(N-アルキル基置換アニリン)、ポリ(メトキシアニリン)、ポリ(エトキシアニリン)、ポリ(n-プロポキシアニリン)、ポリ(iso-プロポキシアニリン)、ポリ(n-ブトキシアニリン)、ポリ(iso-ブトキシアニリン)、ポリ(sec-ブトキシアニリン)、ポリ(t-ブトキシアニリン)などのポリ(アルコキシ置換アニリン)、ポリ(ヒドロキシ置換アニリン)、ポリ(ニトロ基置換アニリン)、ポリ(フルオロアニリン)、ポリ(クロロアニリン)、ポリ(ブロムアニリン)などのポリ(ハロゲン基置換アニリン)などを挙げることができる。これらのアニリン系重合体はそれぞれ単独で用いても、また2種以上を任意の割合で混合しても良い。

【0011】上記のアニリン系重合体は、重合時溶媒中に含まれるアニオンがドーピングされた状態で得られる場合が一般的であるため、溶媒に可溶化するためには脱酸処理または還元処理などの脱ドーピング処理を施す必要がある。脱ドーブ法については特に限定されるものではないが、アンモニア水や水酸化ナトリウム水溶液中で処理またはヒドラジン類などにて処理する方法が用いられる。

【0012】前記アニリン系高分子膜(m)は、上記アニリン系重合体に高分子化合物を含有させアニリン系高分子複合膜とすることもできる。これにより膜の硬度、耐摩耗性、基板との密着性がより向上する。

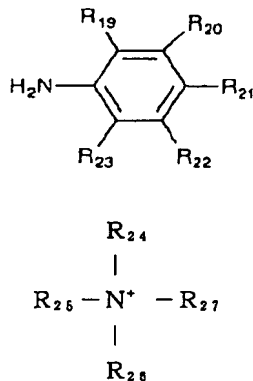
【0013】アニリン系重合体と高分子化合物の比率は、重量比で、アニリン系重合体：高分子化合物＝10：0～1：9、好ましくは10：0～6：4の範囲で適宜選択するのがよい。ここで、高分子化合物の割合が高いと導電性は低下する傾向を示す。

【0014】高分子化合物としては、例えばポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレートなどが用いられる。

【0015】ドーピング剤として用いる前記可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)としては、下式(2)の構造式で示されるもの、もしくはこの繰り返し単位を部分構造として70%以上有するものが好ましい。

【0016】すなわち、上記(a)は、

【化6】(式中、Aはスルホン基、カルボキシル基、またはそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換ア



(式中R24～R27は、水素、炭素数1～4のアルキル基、CH₂OH、CH₂CH₂OHよりなる群から独立して選ばれた基である。)で示される。たとえば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メチルエチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、ジイソプロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、メチルプロピルアンモニウム、エチルプロピルアンモニウム、メチルイソプロピルアンモニウム、エチルイソプロピルアンモニウム、メチルブチルアンモニウム、

ンモニウム塩から選ばれた一つの基であり、Bは水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘキソオキシ基、オクトキシ基、ナノキシ基、デカノキシ基、ウンデカノキシ基、ドデカノキシ基などのアルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、およびフルオロ基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン基から選ばれた一つの基を示す。xは0～1の任意の数を示し、nは重合度を示し、3～5000の数である)で表されるスルホン基および/またはカルボキシル基などの酸性基を有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および/または置換アンモニウム塩を繰り返し単位として70%以上有するポリマーであって、その重量平均分子量が1900以上の常温固体状であるものが好ましい。

【0017】アルカリ金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが例示できる。

【0018】また、置換アンモニウムとしては、脂式アンモニウム類、環式飽和アンモニウム類、環式不飽和アンモニウム類などが挙げられる。

【0019】前記脂式アンモニウム類としては、下式(4)

【化7】

..... (3)

..... (4)

エチルブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラメチロールアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラn-ブチルアンモニウム、テトラsec-ブチルアンモニウム、テトラt-ブチルアンモニウムなどを例示することができる。なかでも、R24～R27のうち1つが水素、他の3つが炭素数1～4のアルキル基の場合が最も好ましく、ついでR24～R27のうち2つが水素、他の2つが炭素数1～4のアルキル基の場合が好ましい。

【0020】環式飽和アンモニウム類としては、ピペリジニウム、ピロリジニウム、モルホリニウム、ピペラジニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

【0021】環式不飽和アンモニウム類としては、ピリジニウム、 α -ピコリニウム、 β -ピコリニウム、 γ -ピコリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが例示される。

【0022】前記可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)は化学的および電気化学的など各種合成法によって得られるものを用いることができるが、例えば本発明者らが提案(特願平05-353698号、特願平06-89091号)した製造方法である、一般式(3)

【化8】(式中、R19~R23は水素、炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1~12の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲンよりなる群から選ばれ、その少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン基またはカルボキシル基を示す)で示される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも一種の化合物(イ)を、塩基性化合物(ロ)を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた可溶性アニリン系導電性ポリマーが好ましく用いられる。

【0023】該方法はモノマーとしてスルホン基および/またはカルボキシル基などの酸性基を有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも一種の化合物(イ)を、塩基性化合物(ロ)を含む溶液中で、酸化剤を用いて重合すると特段に反応性が向上し、従来のスルホン基および/またはカルボキシル基などを有するアニリン類は、それ単独では化学酸化重合しにくいと言う定説に反し、重合が可能である。しかも、得られた可溶性アニリン系導電性ポリマーは、ベンゼン核のすべてに対して酸性基を持たせることにより、高い導電性ととともに、アルカリ性、中性(とくに単なる水)、酸性のすべてのpHをもつ水溶液およびアルコールなどの有機溶剤に対して優れた溶解性を示す。

【0024】またこの一般式(3)の酸性基置換アニリンなどの化合物(イ)はアミノ基に対して酸性基がo位またはm位に結合しているものの方が得られるポリマーの導電性、溶解性などの性能が優れており、ドーパントとしての有効性も高い。

【0025】前記酸性基置換アニリンとして最も代表的なものは、スルホン基置換アニリンまたはカルボキシル基置換アニリンである。好ましくはスルホン基置換アニリンである。

【0026】スルホン基置換アニリンとして最も代表的なものは、アミノベンゼンスルホン酸類であり、具体的にはo-, m-, p-アミノベンゼンスルホン酸、アニリン-2, 6-ジスルホン酸、アニリン-2, 5-ジスルホン酸、アニリン-3, 5-ジスルホン酸、アニリン-2, 4-ジスルホン酸、アニリン-3, 4-ジスルホ

ン酸が好ましく用いられる。

【0027】その他のスルホン基置換アニリンとしては、メチルアミノベンゼンスルホン酸、エチルアミノベンゼンスルホン酸、n-プロピルアミノベンゼンスルホン酸、iso-プロピルアミノベンゼンスルホン酸、n-ブチルアミノベンゼンスルホン酸、iso-ブチルアミノベンゼンスルホン酸、sec-ブチルアミノベンゼンスルホン酸、t-ブチルアミノベンゼンスルホン酸などのアルキル基置換アミノベンゼンスルホン酸類、メトキシアミノベンゼンスルホン酸、エトキシアミノベンゼンスルホン酸、n-プロポキシアミノベンゼンスルホン酸、iso-プロポキシアミノベンゼンスルホン酸、n-ブトキシアミノベンゼンスルホン酸、sec-ブトキシアミノベンゼンスルホン酸、iso-ブトキシアミノベンゼンスルホン酸、t-ブトキシアミノベンゼンスルホン酸、ヘキシオキシアミノベンゼンスルホン酸、オクトキシアミノベンゼンスルホン酸、ナノキシアミノベンゼンスルホン酸、デカノキシアミノベンゼンスルホン酸、ウンデカノキシアミノベンゼンスルホン酸、ドデカノキシアミノベンゼンスルホン酸などのアルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、。ヒドロキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、ニトロ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、フルオロアミノベンゼンスルホン酸、クロロアミノベンゼンスルホン酸、ブロムアミノベンゼンスルホン酸などのハロゲン基置換アミノベンゼンスルホン酸類などを挙げることができる。好ましくはアルキル基置換アミノベンゼンスルホン酸およびアルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類が挙げられる。これらのスルホン基置換アニリンはそれぞれ単独で用いても、また異性体を任意の割合で混合したものを用いても良い。

【0028】カルボキシル基置換アニリンとして最も代表的なものは、アミノベンゼンカルボン酸類であり、具体的にはo-, m-, p-アミノベンゼンカルボン酸、アニリン-2, 6-ジカルボン酸、アニリン-2, 5-ジカルボン酸、アニリン-3, 5-ジカルボン酸、アニリン-2, 4-ジカルボン酸、アニリン-3, 4-ジカルボン酸が好ましく用いられる。

【0029】その他のカルボキシル基置換アニリンとしては、メチルアミノベンゼンカルボン酸、エチルアミノベンゼンカルボン酸、n-プロピルアミノベンゼンカルボン酸、iso-プロピルアミノベンゼンカルボン酸、n-ブチルアミノベンゼンカルボン酸、iso-ブチルアミノベンゼンカルボン酸、sec-ブチルアミノベンゼンカルボン酸、t-ブチルアミノベンゼンカルボン酸などのアルキル基置換アミノベンゼンカルボン酸類、メトキシアミノベンゼンカルボン酸、エトキシアミノベンゼンカルボン酸、n-プロポキシアミノベンゼンカルボン酸、iso-プロポキシアミノベンゼンカルボン酸、n-ブトキシアミノベンゼンカルボン酸、sec-ブト

キシアミノベンゼンカルボン酸、*i*so-ブトキシアミノベンゼンカルボン酸、*t*-ブトキシアミノベンゼンカルボン酸、ヘプトキシアミノベンゼンカルボン酸、ヘキソキシアミノベンゼンカルボン酸、オクトキシアミノベンゼンカルボン酸、ナノキシアミノベンゼンカルボン酸、デカノキシアミノベンゼンカルボン酸、ウンデカノキシアミノベンゼンカルボン酸、ドデカノキシアミノベンゼンカルボン酸などのアルコキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸類、ヒドロキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸類、ニトロ基置換アミノベンゼンカルボン酸類、フルオロアミノベンゼンカルボン酸、クロロアミノベンゼンカルボン酸、ブロムアミノベンゼンカルボン酸などのハロゲン基置換アミノベンゼンカルボン酸類などを挙げることができる。好ましくはアルキル基置換アミノベンゼンカルボン酸およびアルコキシ基置換アミノベンゼンカルボン酸が挙げられる。これらのカルボキシル基置換アニリンはそれぞれ単独で用いても、また異性体を任

意の割合で混合して用いても良い。

【0030】更に詳しく、前記一般式(3)の酸性基置換アニリンの具体例としては、スルホン基置換アルキルアニリン、カルボキシル基置換アルキルアニリン、スルホン基置換アルコキシアニリン、カルボキシル基置換アルコキシアニリン、スルホン基置換ヒドロキシアニリン、カルボキシル基置換ヒドロキシアニリン、スルホン基置換ニトロアニリン、カルボキシル基置換ニトロアニリン、スルホン基置換フルオロアニリン、カルボキシル基置換フルオロアニリン、スルホン基置換クロロアニリン、カルボキシル基置換クロロアニリン、スルホン基置換ブロムアニリンおよびカルボキシル基置換アルキルアニリンなどを挙げることができ、これらの置換基の位置と組み合わせの具体例を表1に示す。

【0031】

【表1】

R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃
A	B	H	H	H
A	H	B	H	H
A	H	H	B	H
A	H	H	H	B
H	A	B	H	H
H	A	H	B	H
H	A	H	H	H
B	A	H	H	B
H	H	A	B	H
H	H	A	H	B
B	H	A	H	H
H	H	H	A	B
H	H	B	A	H
H	B	H	A	H
B	H	H	A	H
H	H	H	B	A
H	H	B	H	A
H	B	H	H	A
B	H	H	H	A

ここで、

A：スルホン基またはカルボキシル基、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩から選ばれた一つの基を示し、

B：メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-ブ

ロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*so-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*so-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘキソオ

キシ基、オクトキシ基、ナノキシ基、デカノキシ基、ウンデカノキシ基、ドデカノキシ基などのアルコキシ基ヒドロキシ基、ニトロ基、フルオロ基、クロロ基、ブロム基などのハロゲン基から選ばれた一つの基を示し、

H：水素を示す。

【0032】また、上記酸性基置換アニリンに、アニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類よりなる群から選ばれた少なくとも一種の化合物(二)を添加し、化合物(イ)との共重合体としても使用することができる。

【0033】上記N-アルキルアニリンとしては、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-n-プロピルアニリン、N-isopropylアニリン、N-ブチルアニリン等を挙げることができ、フェニレンジアミン類としては、フェニレンジアミン、N-フェニルフェニレンジアミン、N,N'-ジフェニルフェニレンジアミン、N-アミノフェニル-N'-フェニルフェニレンジアミン等を挙げることができる。アニリン、N-アルキルアニリンおよびフェニレンジアミン類は、それぞれ単独で、または混合して用いることができる。

R₂₈

|

N-R₂₉

|

R₃₀

(式中、R₂₈~R₃₀は、それぞれ、炭素数1~4のアルキル基、CH₃OHおよびCH₃CH₂OHよりなる群から独立して選ばれた基である)で示される化合物、また

【0034】上記一般式(3)の酸性基置換アニリンなどの化合物(イ)と上記化合物(二)との割合は、当量比で(イ):(二)=10:0~7:3、好ましくは10:0~8:2の範囲で用いられる。つまり、酸性基置換アニリンなどの化合物(イ)の導入割合は70%以上、好ましくは80%以上である。ここで、上記化合物(二)の割合が高いとドーピング溶媒への溶解性が低くなり、ドーピング率は低下しアニリン系導電性高分子膜の導電性も低下する傾向を示す。

【0035】次に、本発明のドーパントとして用いられる可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)を合成する際に用いられる塩基性化合物(ロ)としては、前記酸性基置換アニリンなどの化合物(イ)と塩を形成する化合物であればどのような化合物でも良いが、アンモニア、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類、無機塩基などが好ましく用いられる。より好ましくは、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類などが挙げられる。

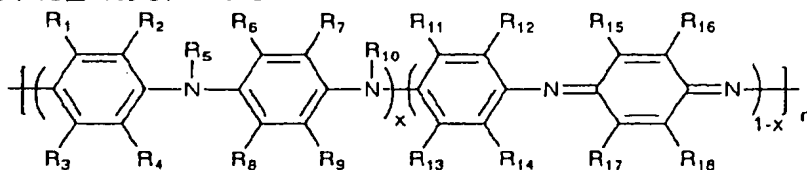
【0036】脂式アミン類としては、下式(5)

【化9】

.....(5)

は一般式(6)

【化10】



.....(1)

R₃₁

|

R₃₂-N⁺-R₃₄·OH⁻

|

R₃₃

(式中、R₃₁~R₃₄はそれぞれ水素、炭素数1~4のアルキル基、CH₃OHおよびCH₃CH₂OHよりなる群から独立して選ばれた基である)で示されるハイドロキサイド化合物を挙げることができる。

【0037】環式飽和アミン類としては、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン、ピペラジン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0038】環式不飽和アミン類としては、ピリジン、α-ピコリン、β-ピコリン、γ-ピコリン、キノリ

ン、イソキノリン、ピロリン及びこれらの骨格を有する誘導体及びこれらのアンモニウムヒドロキシド化合物などが好ましく用いられる。

【0039】無機塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの水酸化物の塩などが好ましく用いられるが、脂式アミン類、環式飽和アミン類、環式不飽和アミン類に比べると導電性は劣る傾向を示す。

【0040】これら塩基性化合物(ロ)の濃度は0.1モル/リットル以上、好ましくは0.1~10.0モル

.....(6)

／リットル、更に好ましくは0.2～8.0モル／リットルの範囲で用いられる。この際、0.1モル／リットル以下の場合、得られるポリマーの収率が低下し、10.0モル／リットル以上の場合、導電性が低下する傾向を示す。前記塩基性化合物(ロ)は、それぞれ任意の割合で混合して用いることもできる。

【0041】前記酸性基置換アニリンなどの化合物

(イ)と塩基性化合物(ロ)との重量比は(イ)：

(ロ)＝1：100～100：1、好ましくは10：90～90：10が用いられる。ここで、塩基性化合物の割合が低いと反応性が低下し導電性も低下する。逆に割合が高い場合は得られるポリマー中の酸性基と塩基性化合物の塩を形成する割合が高くなり導電性が低下する傾向にある。また、前記酸性基置換アニリンなどの化合物(イ)中の酸性基(ハ)と塩基性化合物(ロ)との当量比は(ハ)：(ロ)＝1：100～100：1、好ましくは1：0.25～1：20、さらに好ましくは1：0.5～1：1.5で用いることができる。ここで、塩基性化合物の割合が低いと反応性が低下し導電性も低下する。逆に割合が高い場合は得られるポリマー中の酸性基と塩基性化合物が塩を形成する割合が高くなり導電性が低下する傾向にある。

【0042】重合又は共重合は、これら塩基性化合物を含む溶液中、酸化剤で酸化重合することにより行う。溶媒は、水、メタノール、エタノールおよびイソプロピルアルコールなどのアルコール類、アセトニトリルなどのニトリル類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルオキシドなどの極性溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの各種有機溶剤、あるいは水とこれらの有機溶剤との混合物などが好ましく用いられる。

【0043】また、酸化剤は、標準電極電位が0.6V以上である酸化剤であれば特に限定されないが、ペルオキソ二硫酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸ナトリウム及びペルオキソ二硫酸カリウムなどのペルオキソ二硫酸類、過酸化水素等が好ましく用いられ、モノマー1モルに対して0.1～5モル、好ましくは0.5～5モル用いられる。またこの際、触媒として鉄、銅などの遷移金属化合物を添加することも有効である。

【0044】反応温度は、マイナス15～70℃の温度範囲で行うのが好ましく、更に好ましくはマイナス5～60℃の範囲が適用される。ここで、マイナス15℃以下、又は70℃以上では、導電性が低下する傾向がある。

【0045】上記方法によって製造される可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)の一般式(2)のA中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、水素、アルカリ金属、アンモニウム及び置換アンモニウムより

なる群から独立して選ばれた基であること、即ちこれらの基が単独ではなく混合した状態でも得ることができる。

【0046】具体的には、水酸化ナトリウム存在下で重合された場合、単離されたポリマー中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、ほとんどがナトリウムに置換された状態になっている。

【0047】同様に、ポリマー中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、アンモニア存在下重合した場合、大部分はアンモニウムであり、トリメチルアンモニウム存在下重合した場合、大部分はトリメチルアンモニウムであり、キノリン存在下重合した場合、大部分はキノリニウムで得られる。

【0048】また、塩基性化合物を混合して用いた場合は、これらの混合した状態で得られる。具体的には、水酸化ナトリウムとアンモニア存在下重合された場合、単離されたポリマー中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、ナトリウムとアンモニウムの両方が存在した状態で得られる。また、得られたポリマーを水酸化ナトリウムとアンモニアの両方が存在する溶液で処理した場合も同様にポリマー中のスルホン基またはカルボキシル基における水素は、ナトリウムとアンモニウムの両方が存在した状態で得られる。

【0049】酸性基の一部が塩を形成しているポリマーは、酸性用液中で処理するとその塩が水素に置換されたポリマーにすることができる。酸性溶液としては塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、硝酸などを挙げることができる。但し、十分に酸置換を行っても全てが水素で置換されたものを得ることは難しい。

【0050】しかし、本方法の製造法で得られるポリマーは重合溶媒中より析出してくるため、塩を形成する割合は低いため特に酸性溶液中で処理する必要はなく、高導電性の実用的なポリマーを製造することができる。

【0051】かくして得られたすべての芳香環に対して70%以上のスルホン基および／またはカルボキシル基を含有する可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)は重合度が、3～5000、好ましくは5～5000であり、分子量は約1900～3240000、好ましくは3200～3240000である。このポリマーは更にスルホン化操作を施すことなく、単なる水、アンモニア及びアルキルアミン等の塩基又は酢酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム等の塩基及び塩基性塩を含む水、塩酸及び硫酸等の酸を含む水又はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の溶媒又はそれらの混合物に溶解することができる。

【0052】本発明によるアニリン系導電性高分子膜は、上述のような可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)がドーパントとして前記の一般式で表される脱ドーパ状態のアニリン系高分子膜(m)に付加されたものである。

【0053】また、本発明の第二は、基板の少なくとも一つの面上に、前記の一般式で表される脱酸処理または還元処理した脱ドーブ状態のアニリン系高分子膜

(m) を形成後、スルホン基および／またはカルボキシル基などを有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および／または置換アンモニウム塩を繰り返し単位として70%以上有するポリマーであって、その重量平均分子量が1900以上の常温固体状である前記可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)、および溶媒(b)からなる組成物によりドーピング処理後、常温で放置あるいは加熱処理することを特徴とするアニリン系導電性高分子膜の製造方法に関する。

【0054】基板へのアニリン系重合体膜(m)の形成方法としては、脱ドーブ状態のアニリン系重合体含有溶液を一般の塗料に用いられる方法によって基材の表面に加工する。例えばグラビアコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、スピンコーター、バーコーター、リバースコーター、キスコーター、ファンテンコーター、ロッドコーター、エアドクターコーター、ナイフコーター、ブレードコーター、キャストコーティング、スクリーンコーティングなどの塗布法、スプレーコーティングなどの噴霧法、ディップなどの浸漬法などが用いられる。

【0055】上記アニリン系重合体含有溶液を塗工する基材としては、高分子化合物、木材、紙材、セラミックス及びそのフィルムまたはガラス板などが用いられる。例えば高分子化合物及びフィルムとしては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエステル、ABS樹脂、AS樹脂、メタクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアラミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、ポリアミドイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン、ポリエーテルイミド、ポリブチレンテレフタレート及びそのフィルムなどがある。これらの高分子フィルムは、少なくともその一つの面にアニリン系高分子膜を形成させるため、該高分子膜の密着性を向上させる目的で上記フィルム表面をコロナ表面処理またはプラズマ処理することが好ましい。

【0056】上記アニリン系重合体含有溶液は、溶媒に、脱ドーブ状態のアニリン系重合体単独または該アニリン系重合体と高分子化合物を加え、室温下でまたは加熱攪拌して完全に溶解するか、または混和して調製する。溶媒としては、脱ドーブ状態のアニリン系重合体および高分子化合物が可溶性溶媒なら特に限定はされないが、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトニトリルなどのニトリル類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトア

ミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドの極性溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの各種有機溶媒、あるいは水とこれらの有機溶媒との混合物を挙げることができる。好ましくは、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドの極性溶媒が用いられ、さらに好ましくはN、N-ジメチルホルムアミドまたはN-メチル-2-ピロリドンが用いられる。

【0057】本発明の方法におけるドーピング処理は、前記可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)および溶媒(b)、あるいは可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)および溶媒(b)にさらにアミン類および四級アンモニウム塩から選ばれた少なくとも一種の含窒素化合物(c)、および／または界面活性剤(d)からなる組成物中に、基板の少なくとも一つの面上に形成した脱酸処理または還元処理した脱ドーブ状態のアニリン系高分子膜を浸漬処理する。しかる後、溶媒にて余分な可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)を洗浄除去し乾燥する。なお、可溶性アニリン系導電性ポリマー類は2種以上用いても何らさしつかえない。

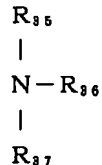
【0058】本発明に用いられる溶媒(b)としては、可溶性アニリン系導電性ポリマー類(a)が可溶性溶媒なら特に限定はされないが、水、酸性溶媒、有機溶媒が用いられ、水または水と相溶性のある有機溶媒の混合系がより好ましく、特に水単独が更に好ましい。有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、メチルプロピレングリコール、エチルプロピレングリコールなどのプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドンなどのピロリドン類、乳酸エチル、乳酸メチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ヒドロキシイソ酪酸メチル、 α -ヒドロキシイソ酪酸エチル、 α -メトキシイソ酪酸メチルなどのヒドロキシエステル類などを挙げることができ、アルコール類、プロピレングリコール類、アミド類およびピロリドン類が好ましく用いられ、アルコール類が更に好ましく用いられる。上記有機溶媒または有機溶媒を含有する溶媒を用いることにより、アニリン系高分子膜に対する溶媒(b)のぬれ性を向上することができ、ドーピング率が高くなり導電性も向上する傾向を示す。水との混合系として用いられる割合は、重量比で水：有機溶媒＝1：100～100：1が好ましい。

【0059】また、上記溶媒(b)に酸性化合物を添加することによって、酸性化合物からのドーピング効果も加わり導電性を向上することができる。酸性化合物としては、硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、p-トルエンス

ルホン酸、酢酸、メタンスルホン酸などの有機酸などを挙げることができる。溶媒 (b) 添加される重量比の割合は溶媒：酸性化合物＝70：30～100：0.01が好ましい。前記それぞれの溶媒は一種以上を任意の割合で混合して用いることもできる。

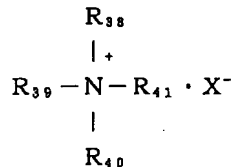
【0060】また、前期可溶性アニリン系導電性ポリマー類 (a) と溶媒 (b) の使用割合は、溶媒 (b) 100重量部に対して0.01～30重量部であり、好ましくは0.5～20重量部、更に好ましくは1～20重量部である。成分 (a) の割合が0.01重量部未満では導電性が劣ることになり、一方30重量部を超えるとドーピング溶液の粘度が高くなり、ドーピングされ難くなるとともに導電性はピークに達しており増加しない。

【0061】更に、溶媒 (b) に、アミン類および四級アンモニウム塩から選ばれた少なくとも一種の含窒素化



(式中、R₃₅～R₃₇は各々互いに独立に水素、炭素数1～4のアルキル基、CH₂OH、CH₂CH₂OH、CONH₂ 又はNH₂を表す)

更に用いられる四級アンモニウム塩類の構造式を式



(式中、R₄₃～R₄₆は各々互いに独立に水素、炭素数1～4のアルキル基、CH₂OH、CH₂CH₂OH、CONH₂ 又はNH₂を表し；X⁻はOH⁻、1/2・SO₄²⁻、NO₃⁻、1/2CO₃²⁻、HCO₃⁻、1/2・(COO)²⁻、又はR'COO⁻ (式中、R'は炭素数1～3のアルキル基である)を表す)

【0066】上記含窒素化合物 (c) は、これらのアミン類とアンモニウム塩類を混合して用いることにより更に導電性を向上させることができる。具体的には、NH₃ / (NH₄)₂CO₃、NH₃ / (NH₄)HCO₃、NH₃ / (NH₄)HCO₃、NH₃ / CH₃COONH₄、NH₃ / (NH₄)₂SO₄、N(CH₃)₃ / (NH₄)HCO₃、N(CH₃)₃ / CH₃COONH₄、N(CH₃)₃ / (NH₄)₂SO₄などが挙げられる。また、これらの混合比は任意の割合で用いることができるが、アミン類／アンモニウム塩類＝1／10～10／0が好ましい。

【0067】溶媒 (b) に添加される含窒素化合物 (c) の使用割合は溶媒 (b) 100重量部に対して0～30重量部、好ましくは0～20重量部である。30重量部を超えると溶液が強塩基性を示し、ドーピング率

化合物 (c) を添加することにより、組成物のPHを任意に調整することが可能となり、基材等に対する腐食性を防止することができる。

【0062】本方法のドーパントとして用いられる可溶性アニリン系導電性ポリマー類 (a) は、含窒素化合物が含有していてもドーブ処理後、常温または加熱処理を施すことにより含窒素化合物が容易にドーパント内より飛散し、得られるアニリン系導電性高分子膜は高導電性を示す。

【0063】本発明で用いられる含窒素化合物 (c) は、式 (7)、式 (8) で表される化合物が用いられる。用いられるアミン類の構造式を式 (7) に示す。

【0064】

【化11】

..... (7)

(8) に示す。

【0065】

【化12】

..... (8)

が低下し、アニリン系導電性重合体の導電性が劣ることとなる。なお、溶液のpHは、含窒素化合物の濃度、種類及び混合比率で任意に調節することができ、pH0.1～1.2の範囲で用いることができる。

【0068】本発明のドーピング溶液は、可溶性アニリン系導電性ポリマー類 (a) および溶媒 (b)、または (a)、(b) および含窒素化合物 (c) の成分のみでも性能の良いドーピング効果を示すが、これらのドーピング溶媒に界面活性剤 (d) を加えると、更に脱ドーブ状態のアニリン系高分子膜へのぬれ性が向上し、ドーピング率が高くなるため導電性も向上する傾向を示す。

【0069】界面活性剤としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、α-オレフィンスルホン酸、ジアルキルスルホコハク酸、α-スルホン化脂肪酸、N-メチル-N-オレイルタウリン、石油スルホン酸、アルキル硫酸、硫酸化油脂、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル硫酸、アルキルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸、ナフタレンスルホン

酸ホルムアルデヒド縮合物およびこれらの塩などのアニオン系界面活性剤、第一〜第三脂肪アミン、四級アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウムアルキルピリジニウム、2-アルキル-1-アルキル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウム、N, N-ジアルキルモルホリニウム、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミド、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物、ポリエチレンポリアミン脂肪酸アミドの尿素縮合物の第四級アンモニウムおよびこれらの塩などのカチオン系界面活性剤、N, N-ジメチル-N-アルキル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン、N, N, N-トリアルキル-N-スルホアルキレンアンモニウムベタイン、N, N-ジアルキル-N, N-ビスポリオキシエチレンアンモニウム硫酸エステルベタイン、2-アルキル-1-カルボキシメチル-1-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどのベタイン類、N, N-ジアルキルアミノアルキレンカルボン酸塩などのアミノカルボン酸類などの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸部分エステル、トリアルキルアミンオキサライドなどの非イオン系界面活性剤及びフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどのフッ素系界面活性剤が用いられる。ここで、アルキル基は炭素数1〜24が好ましく、炭素数3〜18がより好ましい。これら界面活性剤の中では特に非イオン系界面活性剤およびアニオン系界面活性剤が好ましく用いられ、その中でも、分子中にスルホン基やカルボキシル基などのアニオン基を有する界面活性剤が更に好ましく用いられる。なお、界面活性剤は2種以上用いても何らさしつかえない。

【0070】界面活性剤の使用割合は、溶媒（b）100重量部に対して0〜10重量部、好ましくは0〜5重量部である。界面活性剤の割合が10重量部を超えると分散性およびぬれ性は低下し、導電性も低下傾向を示す。

【0071】また、基材にアニリン系導電性高分子膜を

水	230mg/ml
0.1モル/リットルの硫酸水溶液	225mg/ml
0.1モル/リットルのアンモニア水	200mg/ml

であった。

形成した後の処理は、常温で放置することにより行うこともできるが、加熱処理により残留する成分（b）および（c）の量をより低下させることができるため導電性がさらに良くなる（抵抗値が小さくなる）ので好ましい。使用用途により異なるが、アニリン系導電性高分子膜に残留する成分（c）の量はアニリン系導電性高分子膜100重量部に対して2重量部以下、好ましくは1重量部以下とするのがよい。また、成分（b）も実質的に存在しない方がよい。加熱処理としては、250℃以下、好ましくは40〜200℃の範囲の加熱が好ましい。250℃より高いと、可溶性アニリン系導電性ポリマー類（a）の劣化により導電性が低下することがある。

【0072】かくして全ての芳香環に対して70%以上の酸性基を含有する可溶性アニリン系導電性ポリマーをドーパントとして有するアニリン系導電性高分子膜は、高い導電性を発現すると共に、耐熱性、耐候性など化学的および物理的に優れた性質を有している。

【0073】

【実施例】以下実施例を挙げて説明する。なお、IRスペクトルはパーキンエルマー社製model 1600の装置を用いて測定した。分子量分布及び分子量の測定には、N, N-ジメチルホルムアミド用のGPCカラムを用いて、GPC測定（ポリスチレン換算）を行った。カラムは、N, N-ジメチルホルムアミド用のものを3種類連結して用いた。また、溶離液には0.01モル/リットルトリエチルアミンと0.1モル/リットル臭化リチウムのN, N-ジメチルホルムアミド溶液を用いた。導電性は、導電率の測定には4端子法、表面抵抗の測定には2端子法を用いた。を用いた。

【0074】＜可溶性アニリン系導電性ポリマーの合成＞

実施例1

o-アミノベンゼンスルホン酸100mmolを25℃で4モル/リットルのアンモニア水溶液に攪拌溶解し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後25℃で12時間更に攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末12gを得た。このものの体積抵抗値は12.0Ωcmであった。分子量分布及び分子量の測定の結果、数平均分子量150,000、重量平均分子量190,000、Z平均分子量210,000、分散度MW/MN1.5、MZ/MW1.3であった。水、0.1モル/リットルの硫酸水溶液又は0.1モル/リットルのアンモニア水10mlにポリマーを少量ずつ加えて溶解しなくなったところで濾過し、溶解量を求めたところ、実施例1にて合成した導電性ポリマーの溶解性は、

230mg/ml
225mg/ml
200mg/ml
【0075】実施例2

2-アミノアニソール-4-スルホン酸 100 mmol を 25℃で 4 モル／リットルのアンモニア水溶液に攪拌溶解し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の水溶液を滴下した。滴下終了後 25℃で 12 時間更に攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末 15 g を得た。このものの体積抵抗値は 9.0 Ω cm であった。分子量分布及び分子量の測定結果、数

水

0.1 モル／リットルの硫酸水溶液

0.1 モル／リットルのアンモニア水

210 mg/ml

205 mg/ml

190 mg/ml

であった。

【0076】実施例 3

3-メチル-6-アミノベンゼンスルホン酸 100 mmol を 4℃で 4 モル／リットルのトリメチルアミン水溶液に攪拌溶解し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の水溶液を滴下した。滴下終了後 25℃で 6 時間更に攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末 10 g を得た。この重合体を 1 モル／リットル P T S のアセトン溶液中で 1 時間攪拌し濾別洗浄後、乾燥しスルホン基がフリーの重合体の粉末 18 g を得た。このものの体積抵抗値は 12.5 Ω cm であった。

【0077】実施例 4

2-カルボキシアニリン（アントラニル酸）100 mmol を 4℃で 4 モル／リットルのキノリン水溶液に攪拌溶解し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の水溶液を滴下した。滴下終了後 25℃で 12 時間更に攪拌したのち、反応生成物を濾別洗浄後乾燥し、重合体粉末 1.1 g を得た。このものの体積抵抗値は 45 Ω cm であった。

【0078】＜脱ドーブ型アニリン系重合体の合成＞

実施例 5

アニリン 100 mmol を 4℃で 1 モル／リットルの硫酸水溶液に攪拌溶解し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の 1 モル／リットルの硫酸水溶液を滴下した。滴下終了後 25℃で 12 時間更に攪拌したのち、ドーブ型のアニリン系重合体（ポリアニリン）粉末 9.5 g を得た。次いで、このドーブ型のアニリン系重合体を 0.5 モル／リットルのアンモニア水溶液中で 2 時間攪拌混合し、濾別洗浄後乾燥し、脱ドーブ型のアニリン系重合体 7.2 g を得た。

【0079】実施例 6

3-メチルアニリン 100 mmol を 4℃で 1 モル／リットルの硫酸水溶液に攪拌溶解し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の 1 モル／リットルの硫酸水溶液を滴下した。滴下終了後 25℃で 12 時間更に攪拌したのち、ドーブ型のアニリン系重合体（ポリ（メチルアニリン））粉末 10.5 g を得た。次いで、このドーブ型のアニリン系重合体を 0.5 モル／リットルのアンモニア水溶液中で 2 時間攪拌混合し、濾別洗浄後乾燥し、脱ドーブ型のアニリン系重合体 8.5 g を得た。

平均分子量 200,000、重量平均分子量 330,000、Z 平均分子量 383,000、分散度 MW/MN 1.63、MZ/MW 1.16 であった。水、0.1 モル／リットルの硫酸水溶液又は 0.1 モル／リットルのアンモニア水 10 ml にポリマーを少量ずつ加えて溶解しなくなったところで濾過し、溶解量を求めたところ、実施例 1 にて合成した導電性ポリマーの溶解性は、

【0080】実施例 7

3-メトキシアニリン 100 mmol を 4℃で 1 モル／リットルの硫酸水溶液に攪拌溶解し、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の 1 モル／リットルの硫酸水溶液を滴下した。滴下終了後 25℃で 12 時間更に攪拌したのち、ドーブ型のアニリン系重合体（ポリ（メトキシアニリン））粉末 11.2 g を得た。次いで、このドーブ型のアニリン系重合体を 0.5 モル／リットルのアンモニア水溶液中で 2 時間攪拌混合し、濾別洗浄後乾燥し、脱ドーブ型のアニリン系重合体 9.1 g を得た。

【0081】＜アニリン系導電性高分子膜の製造＞

実施例 8

可溶性アニリン系導電性ポリマー（実施例 2 にて合成したポリマー）3 重量部を水 100 重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。上記ドーピング溶液組成物の pH は 2.5 であった。次いで、アニリン系重合体（実施例 5 にて合成したポリアニリン）2 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 100 重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega / \square$ 以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に 1 時間浸漬した後水洗し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $2.0 \times 10^7 \Omega / \square$ であった。次いで上記導電性高分子膜を 250℃で 2 時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $2.3 \times 10^7 \Omega / \square$ であり、また、120℃で 1 週間放置後、再度表面抵抗を測定したところ、 $2.0 \times 10^7 \Omega / \square$ であり導電性の変化は認められず、高温で安定なアニリン系導電性高分子膜であることが確認された。

【0082】実施例 9

可溶性アニリン系導電性ポリマー（実施例 1 にて合成したポリマー）5 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸 0.05 重量部を水 100 重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。上記ドーピング溶液組成物の pH は 1.5 であった。次いで、アニリン系重合体（実施例 5 にて合成したポリアニリン）2 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 100 重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、

120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に1時間浸漬した後水洗浄し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。次いで上記導電性高分子膜を250℃で2時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ であり、また、120℃で1週間放置後、再度表面抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^7 \Omega/\square$ であり導電性の変化は認められず、高温で安定なアニリン系導電性高分子膜であることが確認された。

【0083】実施例10

可溶性アニリン系導電性ポリマー（実施例1にて合成したポリマー）5重量部、アンモニア1.5重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。上記ドーピング溶液組成物のpHは7.3であった。次いで、アニリン系重合体（実施例5にて合成したポリアニリン）2重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に1時間浸漬した後水洗浄し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $3.0 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。次いで上記導電性高分子膜を250℃で2時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $2.8 \times 10^7 \Omega/\square$ であり、また、120℃で1週間放置後、再度表面抵抗を測定したところ、 $2.8 \times 10^7 \Omega/\square$ であり導電性の変化は認められず、高温で安定なアニリン系導電性高分子膜であることが確認された。

【0084】実施例11

可溶性アニリン系導電性ポリマー（実施例1にて合成したポリマー）5重量部、トリエチルアミン1重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。次いで、アニリン系重合体（実施例5にて合成したポリアニリン）2重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に1時間浸漬した後、120℃で乾燥した後水洗浄し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $8.0 \times 10^6 \Omega/\square$ であった。次いで上記導電性高分子膜を250℃で2時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $8.5 \times 10^7 \Omega/\square$ であり、また、120℃で1週間放置後、再

度表面抵抗を測定したところ、 $8.3 \times 10^7 \Omega/\square$ であり導電性の変化は認められず、高温で安定なアニリン系導電性高分子膜であることが確認された。

【0085】実施例12

可溶性アニリン系導電性ポリマー（実施例3にて合成したポリマー）3重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。次いで、アニリン系重合体（実施例6にて合成したポリ（メチルアニリン））2重量部、ポリエチレンテレフタレート「パイロン200」（東洋紡（株）製）0.5重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に1時間浸漬した後水洗浄し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $5.5 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。次いで上記導電性高分子膜を250℃で2時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $5.3 \times 10^7 \Omega/\square$ であり、また、120℃で1週間放置後、再度表面抵抗を測定したところ、 $5.9 \times 10^7 \Omega/\square$ であり導電性の変化は認められず、高温で安定なアニリン系導電性高分子膜であることが確認された。

【0086】実施例13

可溶性アニリン系導電性ポリマー（実施例4にて合成したポリマー）5重量部を水/イソプロピルアルコール（7/3）100重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。次いで、アニリン系重合体（実施例7にて合成したポリ（メトキシアニリン））2重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に1時間浸漬した後水洗浄し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $4.8 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。次いで上記導電性高分子膜を250℃で2時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $4.8 \times 10^7 \Omega/\square$ であり、また、120℃で1週間放置後、再度表面抵抗を測定したところ、 $5.0 \times 10^7 \Omega/\square$ であり導電性の変化は認められず、高温で安定なアニリン系導電性高分子膜であることが確認された。

【0087】実施例14

可溶性アニリン系導電性ポリマー（実施例2にて合成したポリマー）5重量部、トリエタノールアミン2重量部、ドデシルベンゼンスホン酸0.1重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。次いで、アニリン系重合体（実施例5にて合成

したポリアニリン) 2重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に1時間浸漬した後水洗浄し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.6 \times 10^7 \Omega/\square$ であった。次いで上記導電性高分子膜を250℃で2時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $1.4 \times 10^7 \Omega/\square$ であり、また、120℃で1週間放置後、再度表面抵抗を測定したところ、 $1.1 \times 10^7 \Omega/\square$ であり導電性の変化は認められず、高温で安定なアニリン系導電性高分子膜であることが確認された。

【0088】比較例1

p-トルエンスルホン酸3重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。次いで、アニリン系重合体(実施例5にて合成したポリアニリン) 2重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に1時間浸漬した後水洗浄し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $6.2 \times 10^9 \Omega/\square$ であった。次いで上記導電性高分子膜を250℃で2時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であり、また、120℃で1週間放置後、再度表面抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であり導電性は著しく低下し、高温では不安定であることが確認された。

【0089】比較例2

硫酸3重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。次いで、アニリン系重合体(実施例5にて合成したポリアニリン) 2重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$

以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に1時間浸漬した後水洗浄し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $4.7 \times 10^9 \Omega/\square$ であった。次いで上記導電性高分子膜を250℃で2時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であり、また、120℃で1週間放置後、再度表面抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であり導電性は著しく低下し、高温では不安定であることが確認された。

【0090】比較例3

硫酸3重量部、アンモニア1重量部を水100重量部に室温で攪拌溶解し、ドーピング溶液組成物を調製した。次いで、アニリン系重合体(実施例6にて合成したポリ(メチルアニリン)) 2重量部をN-メチル-2-ピロリドン100重量部に室温で攪拌溶解し、ガラス基板上にスピンコート法により塗布し、120℃で乾燥させ、アニリン系高分子膜を形成させた。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上の値であった。上記アニリン系高分子膜を上記ドーピング溶液中に1時間浸漬した後水洗浄し、120℃で乾燥させアニリン系導電性高分子膜を形成した。得られた膜の表面抵抗値は、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であった。次いで上記導電性高分子膜を250℃で2時間加熱処理した後、表面抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であり、また、120℃で1週間放置後、再度表面抵抗を測定したところ、 $1.0 \times 10^{13} \Omega/\square$ 以上であり導電性は著しく低下し、高温では不安定であることが確認された。

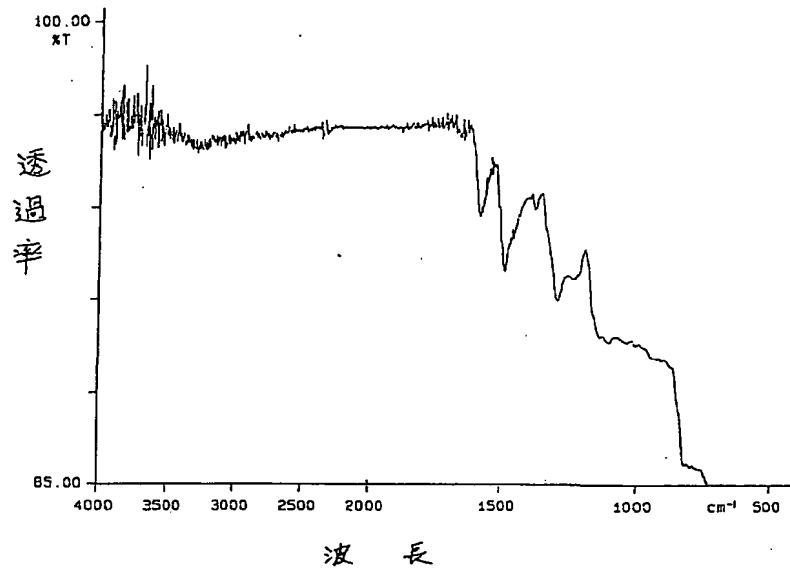
【0091】

【効果】本発明は、アニリン系高分子膜のドーパントとして、スルホン基および/またはカルボキシル基などを有する酸性基置換アニリン類を繰り返し単位として70%以上有する可溶性アニリン系導電性ポリマーを用いることにより、高い導電性ととも、耐熱性、耐候性に優れた化学的および物理的に安定なアニリン系導電性高分子膜を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例8にて製造したアニリン系導電性高分子膜のATR法によるIRスペクトルを示す。

【図1】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 11 年（1999）6 月 29 日

【公開番号】特開平 8-143664

【公開日】平成 8 年（1996）6 月 4 日

【年通号数】公開特許公報 8-1437

【出願番号】特願平 6-305733

【国際特許分類第 6 版】

C08G 73/00 NTB

C08J 5/18 CEZ

C08L 79/08 LRC

【F I】

C08G 73/00 NTB

C08J 5/18 CEZ

C08L 79/08 LRC

【手続補正書】

【提出日】平成 10 年 2 月 23 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

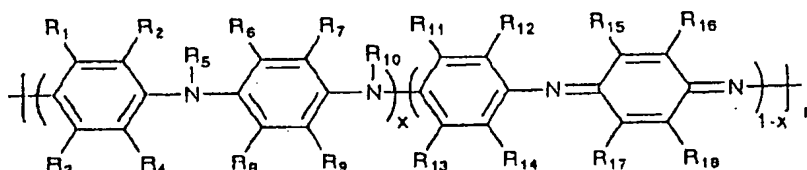
【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】すなわち、本発明の第一は、一般式（1）

【化 5】



..... (1)

（式中、 $R_1 \sim R_{18}$ は、水素、炭素数 1～4 の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数 1～4 の直鎖または分岐のアルコキシ基、水酸基、ニトロ基、アミノ基およびハロゲン基よりなる群から選ばれた一つの基である。 x は 0～1 の任意の数を表し、 n は重合度を示し、2～500 の数である）で表される脱酸処理または還元処理した脱ドーブ状態のアニリン系高分子膜（ m ）に、スルホン基および／またはカルボキシル基などを有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および／または置換アンモニウム塩を繰り返し単位として 70% 以上有するポリマーであって、その重量平均分子量が 1900 以上の常温固体状である可溶性アニリン系

導電性ポリマー類（ a ）がドーパントとして付加していることを特徴とするアニリン系導電性高分子膜に関する。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

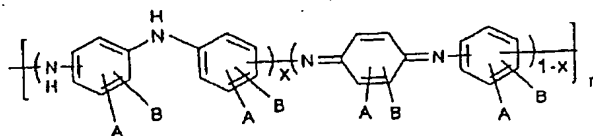
【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】すなわち、上記（ a ）は、

【化 6】

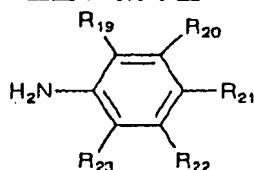


..... (2)

（式中、 A はスルホン基、カルボキシル基、またはそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩から選ばれた一つの基であり、 B は水素、メチル

基、エチル基、 n -プロピル基、 i soo-プロピル基、 n -ブチル基、 i soo-ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ

基、*n*-プロポキシ基、*i*s*o*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*s*o*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ヘプトキシ基、ヘキソオキシ基、オクトキシ基、ナノキシ基、デカノキシ基、ウンデカノキシ基、ドデカノキシ基などのアルコキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、およびフルオロ基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン基から選ばれた一つの基を示す。*x*は0～1の任意の数を示し、*n*は重合度を示し、3～500の数である)で表されるスルホン基および/またはカルボキシル基などの酸性基を有する酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および/または置換アンモニウム塩を繰り返し単位として70%以上を有するポリマーであって、その重量平均分子量が190



(式中、*R*₁₉～*R*₂₃は水素、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基、炭素数1～12の直鎖または分岐のアルコキシ基、酸性基、水酸基、ニトロ基、ハロゲンよりなる群から選ばれ、その少なくとも一つは酸性基を示す。また、ここで酸性基とはスルホン基またはカルボキシル基を示す)で示される酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、置換アンモニウム塩のうち少なくとも一種の化合物(イ)を、塩基性化合物(ロ)を含む溶液中で酸化剤により重合させることにより得られた可溶性アニリン系導電性ポリマーが好まし

*R*₂₈

|

N-*R*₂₉

|

*R*₃₀

(式中、*R*₂₈～*R*₃₀は、それぞれ、炭素数1～4のアルキル基、CH₂OHおよびCH₂CH₂OHよりなる群から独立して選ばれた基である)で示される化合物、

*R*₃₁

|

*R*₃₂-N⁺ - *R*₃₄ · OH⁻

|

*R*₃₃

(式中、*R*₃₁～*R*₃₄は、それぞれ水素、炭素数1～4のアルキル基、CH₂OHおよびCH₂CH₂OHよりなる群から独立して選ばれた基である)で示されるハイドロキサイド化合物を挙げることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

0以上の常温固体状であるものが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】前記可溶性アニリン系導電性ポリマー類

(a)は化学的および電気化学的など各種合成法によって得られるものを用いることができるが、例えば本発明者らが提案(特願平05-353698号、特願平06-89091号)した製造方法である、一般式(3)

【化8】

..... (3)

く用いられる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】脂式アミン類としては、下式(5)

【化9】

..... (5)

または一般式(6)

【化10】

..... (6)

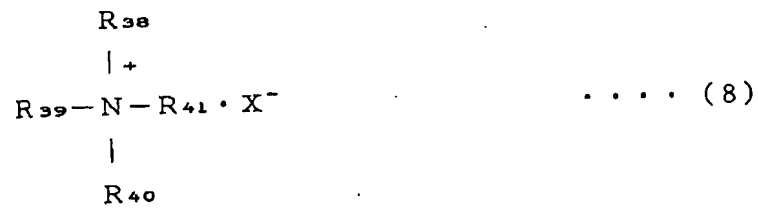
【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】

【化12】



(式中、R₃₈~R₄₁は各々互いに独立に水素、炭素数1~4のアルキル基、CH₂OH) CH₂CH₂OH、CONH₂又はNH₂を表し；X⁻はOH⁻、1/2・SO₄²⁻、NO₃⁻、1/2CO₃²⁻、HCO

3⁻、1/2・(COO)₂²⁻、又はR' COO⁻（式中、R' は炭素数1~3のアルキル基である）を表す）